

徳島大学・院 ○明石大輔 徳島大学・院 呉静波
 徳島大学・工 村上理一 徳島大学・工 米倉大介

1. 緒言

従来二酸化チタンは、高い可視光透過率、屈折率、良好な耐摩擦性、磨耗性を持った材料だと知られていた。しかし、近年では、二酸化チタンの持つもう一つの特性である光触媒作用に対して非常に高い関心が注がれている。

その、作用として大きく分類すると、分解性と親水性の二つに分けられる。また、それらの作用は近年の日常生活に対して大きな恩恵をもたらす物と考えられている。

二酸化チタンは、結晶構造としてアナターゼとルチルがあるが、アナターゼの方がより高活性であるといわれている。

そこで本研究では、PVD法の一つであるスパッタ法を用い、ガラス基板上に二酸化チタンを成膜することを目的としている。成膜の際において、その成膜速度の減少を抑えた状態つまりターゲットの酸化近傍における成膜を行っている。また、本実験では酸素流量を大きく変化させたものでターゲットの酸化近傍を割り出し、その後に分り出された酸素流量を微量に変化させたものに対して熱処理温度を変化させることにより透過率変化、結晶状態の変化および表面状態の変化について記述している。

2. 実験方法

本実験では、傾斜対向型 DC マグネトロンスパッタリング装置を使用し、酸素流量を 1~15[sccm]と変化をさせ、それにより成膜速度、透過率変化を計測し、それによりターゲットの酸化が開始される条件を割り出し、その後酸素流量 3.0、3.5、4.0、4.5[sccm]において膜厚が 0.4[μm]となるように制御をし、成膜を行った。後に、熱処理温度を 200~600°Cで行いそれらに対して、表面形状測定器にて膜厚の変化、紫外可視分光光度計にて可視光透過率の変化、X線回折装置により結晶構造の変化、電子顕微鏡により膜表面の状態変化を観察した。光触媒特性に関しては、紫外線照射をし、メチレンブルーの分解による透過率変化によって評価を行っている。

3. 実験結果および考察

3.1 成膜速度に及ぼす酸素流量変化の影響 成膜速度に及ぼす酸素流量の影響を Fig.1 に示す。酸素流量 3.0[sccm]を境に、急激に成膜速度の減少がみられる。また、酸素流量 4.5[sccm]付近から成膜速度は、ほぼ一定となっている。

つまりこの付近においてターゲットの酸化が起り、またターゲットの酸化が完了していると考えられる。

3.2 透過率に及ぼす条件変化の影響

3.2.1 透過率に及ぼす酸素流量変化の影響 透過率に及ぼす酸素流量の影響を Fig.1 に示す。成膜速度変化と同様に 3.0[sccm]を境に急激に透過率の増加が見られる。またその透

過率の増加は 4.5[sccm]付近で安定している。

酸化チタンは、透明であることから、酸素流量 4.5[sccm]においては、成膜された膜が、ほぼ酸化されたものになっていると考えられる。先の考察よりターゲットの酸化が行われていると考えられていることよりスパッタにより出てきたスパッタ粒子が酸化物の状態になっていると考えられる。

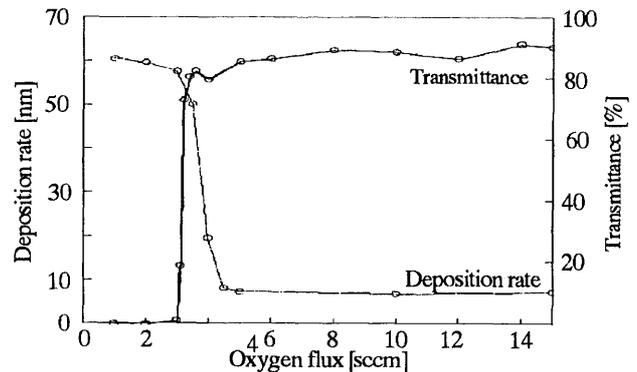


Fig.1 Deposition rate and Transmissivity change by oxygen flux change.

3.2.2 透過率に及ぼす熱処理温度の影響 透過率に及ぼす熱処理温度の影響を Fig.2 に示す。酸素流量が少ない場合において熱処理を行うことによる透過率変化が顕著に現れている。しかし、成膜段階において高い透過率を示していたものに関してはそれほどの変化を見ることは出来なかった。

つまり、低酸素流量のものに関しては、新たな酸化が行われることによりチタンが二酸化チタンとなるということで透過率の向上となっていると考えられる。このことから酸素流量が、4.5[sccm]を超えているものにおいては、ほぼ酸化が完了しているということを裏付けていると考えられる。

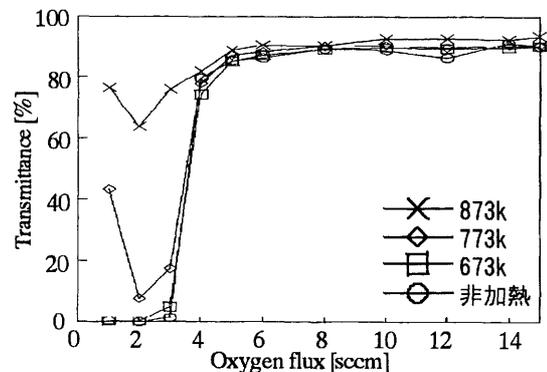


Fig.2 Transmissivity change by heat treatment temperature

3.3 結晶構造に及ぼす条件変化

3.3.1 結晶構造に及ぼす酸素流量の影響 X線回折の結果をFig.2に示す。酸素流量3.0[sccm]においては、チタンピークが見られたが、酸素流量の増加にでそのチタンピークは見られなくなった。

つまり、酸素流量が増加することによりチタンが酸化されていっていることを示していると考えられる。また、成膜されたもの全てにおいて二酸化チタンのピークが見られなかったことより本条件においては二酸化チタンの結晶化は行われていないと考えられる。つまり、二酸化チタンは、チタンと比較して結晶化しにくいものであると考えられる。

3.3.2 結晶構造に及ぼす熱処理温度の影響 X線回折の結果をFig.2に示す。熱処理温度の上昇につれて低酸素流量側ではチタンピークがなくなっている、それに従いアナターゼピークが見られるようになり、その後ルチルピークが見られるようになっている。高酸素流量では、ピークの現れていない状態からアナターゼピークが現れるようになり、その後アナターゼの成長が見られ、微小ではあるがルチルのピークも観測されるようになっている。

従って、熱処理温度の増加により、チタンは酸化され、また二酸化チタンが結晶化されていることがわかる。その中でもアナターゼとルチルのピークの現れ方の差異より、酸素流量が少ないとアナターゼピークが小さいのに対して、酸素流量が多いとアナターゼが現れやすく、またそのピークも大きく見られる。また、ルチルに関しては、酸素流量が少ないときにおいてははっきりと確認され、増加に従い現れにくくなっていることから、酸素流量の増加によりルチルの発生が妨げられていると考えられる。

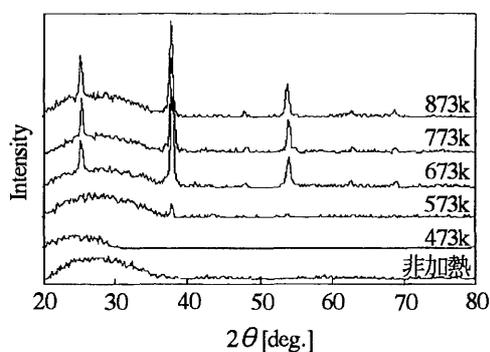


Fig.3 The X ray diffraction result in oxygen flux 4.5 [sccm].

3.4 膜表面に及ぼす条件変化

3.4.1 膜表面に及ぼす酸素流量の影響 表面のSEM像を図3に示す。酸素流量の変化に従って、その結晶の粒の存在が見られにくくなっている。また、それらの粒は塊として見られているが、その塊は酸素流量の増加に従い、小さくなっている。しかし、4.5[sccm]の場合においては粒が見られない状態であり、またそのような塊というものの自体も見られていない。

従って、酸素流量の増加により、結晶状態が悪くなっていると考えられるので酸素流量の増加により、二酸化チタンになっていくことにより結晶化しにくくなっていると考えられ

る。このことは、X線の結果に一致している。

3.4.2 膜表面に及ぼす熱処理温度の影響 熱処理温度の上昇に従い結晶粒の大きさの成長が見られる。また、低酸素流量側において見られていた粒の塊は、温度の上昇によって消えている。また、その塊の消失後それぞれの粒が大きくなっているように感じられる。

以上より、熱処理により結晶の成長が確認された。また、X線結果の変化が起きているところでは明らかに結晶粒の形および大きさが変化していることが見られる。

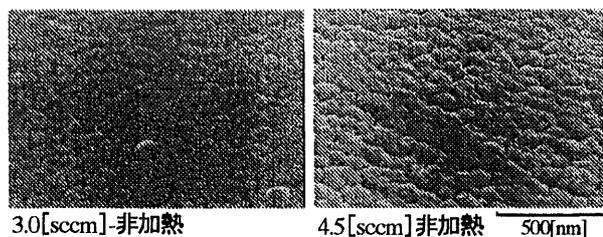


Fig.4 Oxygen flux 3.0 [sccm] and 4.5 [sccm] SEM pictures.

3.5 光触媒作用についての考察 本実験では、紫外線をブラックライトにより確保し、照射させそれによるメチレンブルーの分解をさせる方式を取ったが、透過率変化というものには全ての試験片に対して確認することができなかった。

この原因として、メチレンブルー水溶液の濃度、紫外線強度、水溶液の蒸発による濃度上昇が考えられる。

その中でメチレンブルーの水溶液は0.1mmolと他の論文¹⁾で使用されている濃度と差異が無く、容器に対して蓋をしていたためそれほどの水の蒸発がおきていたとは考えにくい。従って紫外線強度が足らなかったため、その分解の度合いが小さく確認するに至らなかったのではないかと考えられる。

4. 結論

本研究では酸素流量および熱処理温度を変化させ、ガラス基板上に二酸化チタン薄膜を成膜し、各々の可視光透過率、結晶構造、表面状態、光触媒作用について比較、検討した。

1. 酸素流量の変化は、その成膜速度および可視光透過率に対して非常に大きく変化を与えた。
2. X線回折の結果より、酸素流量の変化が熱処理後の結晶状態に対して大きく作用していることがわかった。また、酸素流量の多いほうが高活性であるといわれているアナターゼ型結晶になり易いという結果になった。
3. SEMの結果より、酸素流量の増加により成膜した段階での膜表面に大きな変化がおきていることがわかった。つまり、その、酸素流量の増加が結晶化のしやすさに対して大きく関与していると考えられた。
4. 光触媒としての作用は、その照射される紫外線強度によってその分解性能が変化するものと考えられる。

参考文献

- 1) P. Zeman, and S. Takabayashi, Surface and Coatings Technology 153 (2002) 93-99